

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE  
PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1. a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e W / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>75 INPI PARIS 34 SP</b> LIEU <b>0400787</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>28 JAN. 2004</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39 QUAI LUCIEN LEFRANC 93300 AUBERVILLIERS	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> GB2 2004006 FR			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCÉDE DE NETTOYAGE D'UN SUBSTRAT			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue	18 AVENUE D'ALSACE	
	Code postal et ville	19 24 010 COURBEVOIE	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> <b>S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS 34 SP LIEU 0400787 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>5 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b> Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville Pays N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		SAINT-GOBAIN RECHERCHE Liste spéciale article L422-5 Code PI 39 QUAI LUCIEN LEFRANC 93 30 10 AUBERVILLIERS FRANCE 01 48 39 59 52 01 48 34 66 96	
<b>7 INVENTEUR (S)</b> Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b> Établissement immédiat ou établissement différé Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b> Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) SAINT-GOBAIN RECHERCHE Liste spéciale article L422-5 Code PI (Georges BOURGEOIS)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

## PROCEDE DE NETTOYAGE D'UN SUBSTRAT

La présente invention est relative à un procédé de nettoyage d'un  
5 substrat. Elle vise plus particulièrement les procédés de nettoyage destinés à  
être intégrés au sein d'installation pour le dépôt de couches fonctionnant sous  
vide, ces installations ayant une taille industrielle (substrat dont la dimension  
perpendiculaire au sens de déplacement est supérieure à 1,5 m, voire de 2 m).  
Elle vise également les substrats ainsi nettoyés et revêtus d'un empilement de  
10 couches de différentes fonctionnalités (contrôle solaire, bas-émissifs, blindage  
électromagnétique, chauffant, hydrophile, hydrophobe, photocatalytique),  
couches modifiant le niveau de réflexion dans le visible (couches anti-reflet ou  
miroir) incorporant un système actif (électrochromes, électroluminescentes,  
photovoltaïques).

15 Classiquement, les procédés de nettoyage connus au sein des installations  
de dépôt de couches minces sur des substrats notamment verriers,  
classiquement une ligne de dépôt de pulvérisation cathodique, mettent en  
œuvre des techniques de lavage, brossage, rinçage du substrat au sein de  
machines à laver conçues spécifiquement pour cette application.

20 Les substrats sont déstockés d'un chevalet de stockage par un dispositif  
approprié (un robot de manutention pourvus de d'organes de préhension  
(ventouses)) et sont positionnés sur un train de rouleaux de convoyage qui les  
acheminent dans une enceinte, positionnée en amont de l'enceinte de dépôt  
proprement dite, au sein de laquelle les substrats subissent, occasionnellement,  
25 plusieurs cycles de lavage, brossage, rinçage, séchage, chacun de ces cycles se  
différenciant des autres par notamment un choix particulier de qualité de  
brosses, d'eau, de tensio-actifs, de temps de cycle, l'ensemble de ces cycles est  
destiné à rendre la surface du substrat la plus propre possible, la plus exempte  
de salissures d'origine diverse.

30 Néanmoins, malgré le plus grand soin apporté dans la mise en œuvre de  
ce procédé de nettoyage, celui-ci est encore perfectible dans un souci constant  
d'amélioration de la qualité du nettoyage à petite échelle, visant à la diminution  
des défauts qui entraînent une mise au rebut du substrat, postérieurement au

dépôt des couches, et antérieurement ou postérieurement à un éventuel traitement thermique de trempe, ou de bombage, pliage.

En effet, ces défauts résiduels ont plusieurs origines :

- 5 - (i) des traces de ventouses (résidus de silicone ou de néoprène suivant le matériau de la ventouse), des traces d'huile de découpe, des salissures diverses, notamment d'origine organique, des poussières, des résidus de  $\text{SO}_2$ , de zinc ( $\text{SO}_2$  et Zn proviennent des traitements de protection du verre en fin de ligne float), des traces de gants (en particulier pour les mesures fixes), les résidus de lucite,
- 10 - (ii) le séchage accidentel de l'eau de rinçage de la machine à laver et/ou des tensio-actifs (notamment cationiques) adsorbés sur la surface du verre (en cas d'utilisation dans la machine à laver).

Dans le cas (i), les résidus dont les tailles varient de quelques nanomètres à plusieurs microns en épaisseur sont invisibles sur le verre mais sont révélés  
15 par le dépôt ultérieur d'un empilement de couche mince dont l'épaisseur totale reste très inférieure à l'épaisseur moyenne d'une salissure. Ce résidu provoque notamment une mauvaise adhésion de la couche au niveau du défaut, ce qui entraîne une délamination de la couche, exposant ainsi la partie périphérique du défaut à la corrosion par l'atmosphère (notamment dans le cas des couches à  
20 l'argent). C'est aussi particulièrement vrai pour les couches devant subir un traitement thermique car les résidus soit s'oxydent (cas des salissures purement organiques) soit diffusent dans la couche (cas des salissures partiellement inorganiques), ce qui entraîne une corrosion rédhibitoire de l'empilement par démouillage de l'argent ou par délamination des couches diélectriques.

25 Principale conséquence, le substrat est mis au rebut car le défaut présente une taille supérieure à la taille critique acceptable.

Dans le cas (ii), les résidus de type précipitation de sels minéraux résultant du séchage d'une goutte présentant une conductivité importante, la présence d'une quantité importante de molécules organiques ou d'eau adsorbée  
30 en surface du verre provoquent notamment pour les couches devant subir un traitement thermique des défauts de type flou ou points de corrosion qui sont rédhibitoires notamment après le traitement thermique. Là encore, le substrat et son empilement sont détruits.

Ce phénomène de présence de molécules adsorbées en surface du substrat étant d'autant plus critique que la vitesse de passage du substrat est élevée. En effet, cette vitesse de surface de verre par unité de temps peut atteindre, voire dépasser les 5 m/min, d'où des quantités de molécules adsorbées entrant dans la ligne importantes, avec une pression partielle potentielle des molécules également importante. Sous l'effet du procédé de dépôt, ces molécules vont être libérées au sein de l'installation. Ainsi, dans le cas d'adsorption d'eau (qui est le cas le plus fréquent), il est notoirement connu que les molécules de vapeur d'eau sont très difficiles à éliminer via un système de pompage. Une pression partielle d'eau trop importante entraîne des modifications incontrôlables des couches et des conditions de dépôt (variation du rendement de pulvérisation, manque d'adhérence des couches entre-elles, modification des indices de réfraction etc...).

Afin de remédier aux inconvénients des techniques traditionnelles de lavage, on a mis au point des techniques de nettoyage sous vide des substrats.

Ainsi, on connaît notamment par le document US 6 002208 (Keem et Maishev) un procédé de nettoyage et/ou de décapage d'un substrat à l'aide d'une source ionique linéaire. Ce document enseigne le fait qu'il est possible d'ôter sur la largeur du substrat une épaisseur significative de l'épaisseur du substrat, celle-ci étant pulvérisée par un dispositif de type source ionique linéaire sous pression réduite (quelques mtorr) en utilisant comme gaz vecteur de l'argon. La mise en œuvre de ce procédé présente trois inconvénients majeurs :

- (i) l'utilisation d'argon, qui est connu pour être un gaz de pulvérisation très efficace en terme de rendement, va provoquer une érosion non désirée de la cathode de la source ionique (généralement contenant au moins partiellement du fer). Le contaminant ainsi produit va être pulvérisé sur la surface du substrat et va venir ajouter une pollution supplémentaire avant dépôt. Le dépôt étant principalement métallique, il va incomplètement mouiller la surface du substrat et donc se regrouper sous la forme de nodules. Ces nodules peuvent provoquer des défauts dans les empilements de couches minces, notamment après traitement thermique et entraîner également une usure

prématurée de la cathode, et donc des variations dans les conditions d'utilisation de cette dernière.

(ii) La pulvérisation d'une quantité importante de matériaux issus du substrat va provoquer l'apparition d'une couche de ces matériaux sur l'ensemble de l'environnement de la source ionique. Dans le cas du verre, cette couche de redéposition est isolante, elle constitue une barrière entre le plasma et les parois reliées à la masse électrique, ce qui provoque l'apparition d'une charge d'espace (y compris sur la source) pouvant entraîner des instabilités électriques dommageables pour la stabilité du procédé et la pérennité des équipements (coûts de maintenance élevés).

(iii) La pulvérisation d'une certaine épaisseur du matériau formant le substrat va modifier la composition chimique de l'extrême surface du substrat. Il est connu que les différents constituants d'un substrat en verre float (Si, Na, Ca, O, Mg...) présentent des coefficients de pulvérisation différents. Ainsi, il a été montré que le bombardement du verre par un faisceau d'argon à haute énergie ( $> 1$  keV) augmente la concentration superficielle en calcium et notamment celle de l'oxyde de calcium, ce dernier disposant d'une vitesse de pulvérisation beaucoup plus lente par rapport à celle du Si. Il est également connu que l'enrichissement en alcalino-terreux est à proscrire pour la qualité optique des couches, notamment après trempe.

Pour remédier à ce problème d'élimination des molécules d'eau au sein de la ligne de production, il est connu que la désorption de la vapeur d'eau du substrat (par exemple en verre) peut être réalisée par une technique de chauffage du substrat sous vide. Cette technique est longue (plusieurs minutes suivant la température du substrat) et est difficile à mettre en œuvre sous vide (grande feuille de verre, verre en mouvement, transfert thermique réduit au rayonnement).

En outre, on connaît des procédés de nettoyage « chimique » par utilisation de radicaux d'oxygène générés par  $O_3$  ou un plasma radio-fréquence contenant de l'oxygène. Ces procédés sont efficaces contre les salissures au moins partiellement organiques (par oxydation) et évitent les désagréments



précédemment cités mais ne permettent pas d'éliminer les salissures non organiques et ne peuvent pas traiter des substrats de taille de celle de verres ou substrats architecturaux . En général, ces procédés de nettoyage à l'aide de radicaux d'oxygène sont cantonnés à des étapes de nettoyage par stérilisation et sont généralement mis en œuvre dans des procédés discontinus.

La présente invention vise donc à pallier les inconvénients des procédés précédemment mentionnés en proposant un procédé continu de nettoyage d'un substrat, notamment verrier, à l'aide d'une source ionique linéaire, qui offre des conditions de plasma qui facilitent l'élimination sélective des salissures, qui garantissent une pulvérisation très limitée, voire nulle de la surface du substrat, qui permettent une désorption de l'eau ou des tensio-actifs adsorbés et qui limite de manière très significative la contamination du substrat du fait de l'érosion de la cathode de la source ionique et/ou par la re-déposition sur l'équipement des matières pulvérisées.

A cet effet, le procédé de nettoyage sous vide d'un substrat en continu, selon l'invention, se caractérise en ce que :

- on choisit une espèce à faible rendement de pulvérisation et chimiquement active à l'égard des salissures,
- on génère, à l'aide d'au moins une source ionique linéaire, un plasma à partir d'un mélange gazeux comprenant majoritairement l'espèce à faible rendement de pulvérisation, notamment à base d'oxygène,
- on soumet au moins une portion de surface dudit substrat audit plasma afin que ladite espèce ionisée élimine au moins partiellement par réaction chimique les salissures éventuellement adsorbées ou situées au niveau de ladite portion de surface.

Grâce à ces dispositions, il est possible de nettoyer une portion de surface d'un substrat dans une installation de dépôt de couches minces, cette installation étant de taille industrielle et fonctionnant sous vide.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- le procédé de nettoyage est suivi, sans rupture de vide, par au moins une phase de dépôt d'au moins une couche mince au niveau de ladite

portion de surface dudit substrat, cette phase de dépôt étant réalisée par un procédé de dépôt sous vide,

- le procédé de dépôt consiste en un procédé de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ,
- 5 - le procédé de dépôt sous vide consiste en un procédé à base de CVD (Chemical Vapor Deposition),
- on procède à une mise en mouvement relatif entre la source ionique et le substrat,
- 10 - on positionne la source ionique linéaire par rapport à la portion de surface du substrat de telle sorte que le rendement moyen de pulvérisation de l'espèce ionisée ne permette pas la pulvérisation de ladite portion de surface,
- on positionne la source ionique linéaire au sein d'une installation ayant une taille industrielle.
- 15 - la source ionique linéaire génère un faisceau collimaté d'ions d'énergie comprise entre 0,5 et 2,5 keV, préférentiellement comprise entre 1 et 2 keV, notamment voisine de 1,5 keV,
- le procédé de nettoyage est mis en œuvre au sein d'au moins une enceinte destinée au dépôt de couches minces par pulvérisation sous vide, au niveau d'une chambre de pompage, ou en lieu et place d'une cathode, ou d'une chambre intermédiaire située entre ces dernières, ou encore au sein d'un des sas d'introduction des substrats,
- 20 - on nettoie à l'aide d'au moins ladite source ionique linéaire simultanément ou successivement deux portions de surface différentes d'un substrat.

25 Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci concerne également des substrats, notamment verriers, dont au moins une portion de surface a été nettoyée par le procédé précédemment décrit, cette portion de surface étant recouverte d'un empilement de couches de différentes fonctionnalités (contrôle  
30 solaire, bas-émissifs, blindage électromagnétique, chauffant, hydrophobe, hydrophile, photocatalytique), couches modifiant le niveau de réflexion dans le visible (couches anti-reflet, miroir) ou incorporant un système actif (électrochromes, électroluminescentes photovoltaïques).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante, donnée à titre d'exemple non limitatif. On donne ci-après une figure unique qui illustre l'efficacité pour l'ablation des traces de ventouses.

- 5       -la figure unique illustre un échantillon test montrant l'efficacité d'un traitement par un faisceau d'ions sur une trace de ventouse.

Selon un mode préféré de mise en œuvre du procédé objet de l'invention, celui-ci consiste à insérer au sein d'une ligne, de taille industrielle, pour le dépôt de couches minces sur un substrat, par pulvérisation cathodique, 10 notamment assistée par champ magnétique, et notamment réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, au moins une source ionique linéaire.

Le dépôt des couches minces peut être également effectué par un procédé à base de CVD (Chemical Vapor Deposition) ou de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) qui est bien connu de l'homme du métier, 15 dont un exemple de mise en œuvre est illustré par le document EP0149408.

Au sens de l'invention, on entend par taille industrielle, une ligne de production dont la taille est adaptée d'une part, pour fonctionner de manière continue et d'autre part, pour traiter des substrats dont l'une des dimensions caractéristiques, par exemple la largeur perpendiculaire au sens de circulation 20 du substrat, est d'au moins 1, 5 m.

Le montage de la source ionique linéaire peut être réalisée soit en lieu d'une cathode, soit au niveau d'un sas de liaison entre deux chambres de dépôt, soit en début de ligne, soit au niveau du dernier sas d'entrée, soit plus généralement au niveau d'une enceinte appartenant à une ligne de dépôt, qui 25 est soumise à un vide de type secondaire (par exemple de l'ordre de donner une valeur  $1.10^{-5}$  mbar).

Il est possible d'intégrer plusieurs sources au sein d'une ligne de production, les sources pouvant opérer sur la même face d'un substrat ou sur chacune des faces d'un substrat (ligne de sputtering up and down par exemple), 30 de manière simultanée ou consécutive.

On utilise au moins une source ionique linéaire dont le principe de fonctionnement est le suivant :

La source ionique linéaire comporte très schématiquement une anode, une cathode, un dispositif magnétique, une source d'introduction de gaz. Des

exemples de ce type de source sont décrits dans notamment dans RU2030807, US6002208, ou WO02/093987. L'anode est portée à un potentiel positif par une alimentation continue, la différence de potentiel entre l'anode et la cathode, provoque l'ionisation d'un gaz injecté à proximité.

5 Le plasma de gaz est alors soumis à un champ magnétique (généré par des aimants permanents ou non permanents), ce qui permet d'accélérer et de focaliser le faisceau d'ions.

10 Les ions sont donc collimatés et accélérés vers l'extérieur de la source, et leur intensité est notamment fonction de la géométrie de la source, du débit gazeux, de leur nature, et de la tension appliquée à l'anode.

On donne ci-après diverses valeurs de libre parcours moyen, en cm, pour différentes pressions et nature de gaz.

Gaz	Pression			
	0,5 mtorr	1,0 mtorr	2,5 mtorr	5,0 mtorr
H <sub>2</sub>	17,3	8,7	3,5	1,7
He	26,2	13,1	5,2	2,6
Ne	19,1	9,6	3,8	1,9
N <sub>2</sub>	8,9	4,5	1,8	0,9
O <sub>2</sub>	9,7	4,9	1,9	1,0
Ar	9,7	4,9	1,9	1,0
Kr	7,3	3,7	1,5	0,7
Xe	5,4	2,7	1,1	0,5
H <sub>2</sub> O	10,2	5,1	2,0	1,0
CO	9,0	4,5	1,8	0,9
CO <sub>2</sub>	6,0	3,0	1,2	0,6
NH <sub>3</sub>	6,4	3,2	1,3	0,6

15 En l'espèce selon le procédé objet de l'invention, la source ionique linéaire fonctionne en mode collimaté, avec un mélange de gaz comportant majoritairement de l'oxygène, et un gaz noble de masse atomique inférieure à 25, comme par exemple aussi le néon, l'hélium en tant que composant minoritaire.

20 A titre d'exemple non limitatif, l'oxygène est introduit avec un débit de 150 sccm, sous une tension entre les électrodes de 3 kV et une intensité

électrique de 1,8 A d'où une puissance consommée de 5400 W. (ces données sont relatives à une source de 1 m de long).

5 L'avantage procuré par le mélange de gaz comportant de l'oxygène consiste dans le fait que l'oxygène constitue une espèce à faible rendement de pulvérisation par rapport par exemple à l'argon qui est au contraire une espèce à fort rendement de pulvérisation.

10 Au sens de l'invention, une espèce est dite à fort rendement de pulvérisation lorsque du fait de sa masse, de sa section efficace de choc importante et de son énergie consécutive à son accélération, cette espèce dispose d'une énergie suffisante pour ôter de la matière en surface du substrat sous l'effet de sa collision avec le substrat.

15 Cette source est positionnée, au niveau de l'enceinte et dans les conditions évoquées précédemment, de telle sorte que le plasma collimaté d'espèces à faible rendement de pulvérisation atteigne au moins une portion de surface du substrat en mouvement dans l'enceinte de traitement. Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention résidant dans l'utilisation d'un mélange de gaz introduit dans la source et comportant majoritairement de l'oxygène consistant dans la formation, lors de l'ionisation du gaz, des espèces  $O^+$ , puis  $O^-$  qui possèdent un très fort pouvoir oxydant des salissures.

20 Le procédé de nettoyage selon l'invention favorise donc un processus de nettoyage chimique plutôt qu'un processus de nettoyage par action mécanique (pulvérisation), ce qui est le cas pour les procédés connus de l'art antérieur mettant en œuvre des sources ioniques linéaires, qui utilisent un plasma à base d'espèces à fort rendement de pulvérisation (comme l'argon).

25 On peut donc sur une portion de surface d'un substrat située sur l'une des faces du substrat ou sur les deux faces d'un même substrat (si on dispose de plusieurs sources ioniques)

- oxyder des salissures au moins partiellement organiques,
- désorber des espèces volatiles (eau, tensio-actifs, hydrocarbures),
- 30 - pulvériser des résidus de faible énergie de sublimation et laisser intacte la surface du substrat.

Le substrat ainsi traité se présente sous la forme de plaque de verre, éventuellement bombé, et possède des dimensions « industrielles ». Au sens de l'invention, on entend par industrielle, les dimensions caractéristiques d'une

plaque de verre communément appelées PLF (Pleine Largeur Float) ou DLF (Demi Largeur Float), soit respectivement supérieure à 3 m de large, supérieure à 2 m de large.

5 Le substrat, notamment en verre, n'étant pas ou très peu pulvérisé, il n'y a pas de pulvérisation du  $\text{SiO}_2$ , il ne peut donc y avoir contamination par cette espèce de l'environnement. Il n'y a pas enrichissement en alcalino-terreux, la composition du substrat en surface n'est pas modifiée, par contre ce procédé de nettoyage réalise une activation chimique de la portion de surface du substrat (elle la rend hydrophile).

10 De même, l'énergie des espèces à faible rendement de pulvérisation est insuffisante pour éroder la cathode de la source ionique et notamment ses parties formant bâti en fer, l'action oxydante des espèces  $\text{O}^\cdot$  sur les molécules de fer va conduire à la formation d'oxydes de fer qui sont également connus pour être difficilement pulvérisables. Par conséquent, la contamination par le  
15 matériau de la cathode est très limitée, ce qui a deux avantages : elle évite l'apparition de défauts sur les couches déposées sur le substrat contaminé et diminue la fréquence de remplacement de cette cathode.

Un exemple de traitement d'une salissure organique est l'élimination par la source ionique d'une partie de la couche d'acide stéarique déposée sur un  
20 échantillon de verre lors du test normalisé appliqué aux vitrages autonettoyants (effet photocatalytique).

Cette couche est analysée par spectrométrie infrarouge (intégration de signaux de la fonction acide entre 2800 et 2980  $\text{cm}^{-1}$ ), avant et après exposition au faisceau d'ions. Un échantillon de référence est introduit concomitamment  
25 dans l'enceinte pour quantifier le phénomène d'évaporation lors du traitement.

Les résultats obtenus dans les mêmes conditions de puissance avec deux gaz différents introduits dans la source ionique sont présentés : d'une part l'argon, gaz à fort rendement de pulvérisation, d'autre part l'oxygène, gaz à faible rendement de pulvérisation.

30 Les caractéristiques du plasma de la source et la géométrie du système sont similaires dans les deux cas : pression 2 mtorr environ, tension aux bornes de la source 3 kV, intensité environ 0,25A.

	Intensité du signal avant traitement	Intensité du signal après traitement	Acide stéarique évaporé	Acide stéarique ôté par la source ionique
Échantillon 1 (oxygène, 1 passage, 1,2 m.min <sup>-1</sup> )	1,964	0,21606	0,5711	1,17684
Échantillon 2 (référence, passage sous vide, 1 passage, 1,2 m.min <sup>-1</sup> )	1,9794	1,4083	0,5711	
Échantillon 3 (argon, 1 passage, 1,2 m.min <sup>-1</sup> )	1,9231	0,2182	0,656	1,0489
Échantillon 4 (référence, passage sous vide, 1 passage, 1,2 m.min <sup>-1</sup> )	1,9268	1,2708	0,656	

5

Il apparaît donc que le traitement par l'oxygène permet d'obtenir une plus grande efficacité que le traitement par l'argon dans l'élimination des salissures organiques telles que modélisées par un acide gras, et ce malgré le rendement de pulvérisation plus faible de ce premier gaz.

10

L'élimination de diverses autres salissures a pu être effectuée grâce à un faisceau collimaté d'ions oxygène : en particulier, l'élimination de traces de ruban adhésif, de traces d'eau résiduelle dues à un mauvais séchage après la machine à laver, de traces de ventouses, des traces de doigt. (on pourra se reporter à la figure unique).

15

Ce dernier type de traces est dû à la manipulation des feuilles de verre de taille industrielle grâce à des ventouses préhensiles, qui peuvent laisser des résidus élastomères ou d'autres marques sur la surface du verre.

20

Les substrats ainsi nettoyés peuvent poursuivre, sans rupture du vide, (c'est à dire que les substrats demeurent au sein de l'installation de dépôt sous vide) leur cheminement à l'intérieur d'une enceinte adaptée pour le dépôt de couches minces par des procédés connus de diverses technologies « PECVD », « CVD » (Chemical Vapor Deposition), pulvérisation magnétron, ou encore du type « Ion Plating », « Ion Beam Sputtering », « Dual Ion Beam Sputtering ».

25

Des substrats, préférentiellement transparents, plats ou bombés, en verre ou en matière plastique (PMMA, PC...), peuvent être revêtus au sein d'une

installation de dépôt sous vide telle que précédemment mentionnée d'au moins un empilement de couches minces conférant audit substrat des fonctionnalités.

Ces substrats ainsi revêtus forment des vitrages destinés à des applications relevant de l'industrie automobile notamment un toit-automobile, un vitrage latéral, un pare-brise, une lunette arrière, ou d'un vitrage simple ou double destiné au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, d'un vitrage de protection d'objet du type tableau, d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur, d'un mobilier verrier.

Ainsi, selon un premier mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type « isolation thermique renforcée » ou Low E (bas émissif). Ce revêtement est constitué d'au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir une première couche à base d'oxyde métallique choisie notamment parmi l'oxyde d'étain ou l'oxyde de titane (selon une épaisseur comprise entre 10 et 30 nm), une couche d'oxyde métallique ou semi-conducteur notamment à base d'oxyde de zinc ou d'oxyde de titane, déposée sur la première couche (selon une épaisseur comprise entre 5 et 15 nm), une couche d'argent (selon une épaisseur comprise entre 5 et 10 nm), une couche métallique choisie notamment parmi le nickel chrome, le titane, le niobium, le zirconium, ladite couche métallique étant éventuellement nitrurée (selon une épaisseur inférieure à 5nm) déposée sur la couche d'argent et au moins une couche supérieure (selon une épaisseur comprise entre 5 et 40 nm) comprenant un oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain ou l'oxyde de titane déposée sur cette couche métallique, cette couche supérieure (éventuellement constituée d'une pluralité de couches) étant éventuellement d'une couche de protection dite « overcoat »

A titre d'exemple de substrat revêtu d'un empilement Low E, on donne ci-après :

-substrat/SnO<sub>2</sub>/ZnO/Ag/NiCr/SnO<sub>2</sub>

Ainsi, selon un deuxième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type « isolation thermique renforcée » ou Low E, ou de contrôle solaire, adapté pour subir des traitements thermiques (de type trempe), ou des revêtements conçus pour des applications spécifiques à l'automobile (également adapté pour subir des traitements thermiques).



installation de dépôt sous vide telle que précédemment mentionnée d'au moins un empilement de couches minces conférant audit substrat des fonctionnalités.

Ces substrats ainsi revêtus forment des vitrages destinés à des applications relevant de l'industrie automobile notamment un toit-automobile, un vitrage latéral, un pare-brise, une lunette arrière, ou d'un vitrage simple ou double destiné au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, d'un vitrage de protection d'objet du type tableau, d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur, d'un mobilier verrier.

10 Ainsi, selon un premier mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type « isolation thermique renforcée » ou Low E (bas émissif). Ce revêtement est constitué d'au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir une première couche à base d'oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain ou l'oxyde de titane, 15 l'oxyde de zinc (selon une épaisseur comprise entre 10 et 30 nm), une couche d'oxyde métallique ou semi-conducteur notamment à base d'oxyde de zinc ou d'oxyde de titane, déposée sur la première couche (selon une épaisseur comprise entre 5 et 15 nm), une couche d'argent (selon une épaisseur comprise entre 5 et 10 nm), une couche métallique choisie notamment parmi le nickel 20 chrome, le titane, le niobium, le zirconium, ladite couche métallique étant éventuellement nitrurée (selon une épaisseur inférieure à 5nm) déposée sur la couche d'argent et au moins une couche supérieure (selon une épaisseur comprise entre 5 et 40 nm) comprenant un oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc 25 déposée sur cette couche métallique, cette couche supérieure (éventuellement constituée d'une pluralité de couches) étant éventuellement d'une couche de protection dite « overcoat »

A titre d'exemple de substrat revêtu d'un empilement Low E, on donne ci-après : substrat/SnO<sub>2</sub>/ZnO/Ag/NiCr/SnO<sub>2</sub>

30 Ainsi, selon un deuxième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type « isolation thermique renforcée » ou Low E, ou de contrôle solaire, adapté pour subir des traitements thermiques (de type trempe), ou des revêtements conçus pour des applications spécifiques à l'automobile (également adapté pour subir des traitements thermiques).

Ce revêtement est constitué d'un empilement de couches minces comportant une alternance de  $n$  couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, à base notamment d'argent (selon une épaisseur comprise entre 5 et 15 nm), et de  $(n + 1)$  revêtements B avec  $n \geq 1$ , lesdits revêtements B comportant une ou une superposition de couches en matériau diélectrique à base notamment de nitrure de silicium (selon une épaisseur comprise entre 5 et 80 nm), ou d'un mélange de silicium et d'aluminium, ou d'oxynitrure de silicium, ou d'oxyde de zinc (selon une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm), de manière à ce que chaque couche fonctionnelle A soit disposée entre deux revêtements B, l'empilement comprenant également des couches absorbantes dans le visible C, notamment à base de titane, de nickel chrome, de zirconium, éventuellement nitrurées, situées au dessus et/ou en dessous de la couche fonctionnelle.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne ci-après :

Substrat/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{ZnO}$ / $\text{Ag}$ / $\text{Ti}$ / $\text{ZnO}$ / $\text{Si}_3\text{N}_4$

Substrat/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{ZnO}$ / $\text{Ti}$ / $\text{Ag}$ / $\text{ZnO}$ / $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{ZnO}$ / $\text{Ag}$ / $\text{Ti}$ / $\text{ZnO}$ / $\text{Si}_3\text{N}_4$

Ainsi, selon un troisième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type contrôle solaire.

Le substrat est muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de  $(n)$  couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment de nature essentiellement métallique, et de  $(n + 1)$  « revêtements », avec  $n \geq 1$ , ledit empilement étant composé d'une part, d'une ou d'une pluralité de couches dont au moins une en matériau diélectrique notamment à base d'oxyde d'étain (selon une épaisseur comprise entre 20 et 80 nm), de nickel chrome (selon une épaisseur comprise entre 5 et 30 nm), et d'autre part d'au moins une couche fonctionnelle (selon une épaisseur comprise entre 5 et 30 nm) en argent, ou en alliage métallique comportant de l'argent, la (chaque) couche fonctionnelle étant disposée entre deux couches en diélectrique.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne ci-après :

Substrat/ $\text{SnO}_2$ / $\text{Ag}$ / $\text{NiCr}$ / $\text{SnO}_2$

Substrat/ $\text{SnO}_2$ / $\text{Ag}$ / $\text{NiCr}$ / $\text{SnO}_2$ / $\text{Ag}$ / $\text{NiCr}$ / $\text{SnO}_2$

Ainsi, selon un quatrième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type contrôle solaire, adapté pour subir un traitement thermique (de type trempe par exemple).

Il s'agit d'un empilement de couches minces comportant au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir une première couche notamment à base de nitrure de silicium (selon une épaisseur comprise entre 20 et 60 nm), une couche en métal notamment à base de nickel chrome ou de titane (selon une épaisseur inférieure à 10 nm) déposée sur la première couche, une couche fonctionnelle à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire notamment à base d'argent (selon une épaisseur inférieure à 10 nm), une couche métallique choisie notamment parmi le titane, le niobium, le zirconium, (selon une épaisseur inférieure à 10 nm) déposée sur la couche d'argent et une couche supérieure à base de nitrure de silicium (selon une épaisseur comprise entre 2 et 60 nm), déposée sur cette couche métallique.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne ci-après :

Substrat/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ /NiCr/Ag/Ti/ $\text{Si}_3\text{N}_4$

Ainsi, selon un cinquième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type contrôle solaire, différent de celui explicité au troisième mode de réalisation.

Il s'agit d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement solaire, comprenant au moins une couche fonctionnelle (selon une épaisseur comprise entre 10 et 50 nm) à base d'un métal partiellement ou entièrement nitruré, ledit métal appartenant au groupe du niobium, du tantale, du zirconium, ladite couche fonctionnelle étant surmontée d'au moins une surcouche (selon une épaisseur comprise entre 10 et 50 nm) à base de nitrure ou d'oxynitrure d'aluminium, de nitrure ou d'oxynitrure de silicium, ou d'un mélange d'au moins deux de ces composés, ledit empilement comprenant également entre ledit substrat et ladite couche fonctionnelle au moins une sous-couche (selon une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm) en matériau diélectrique transparent, notamment choisie parmi le nitrure de silicium et/ou d'aluminium, l'oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium et l'oxyde de silicium.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne ci-après :

Ainsi, selon un quatrième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement de type contrôle solaire, adapté pour subir un traitement thermique (de type trempe par exemple).

Il s'agit d'un empilement de couches minces comportant au moins une  
5 séquence d'au moins cinq couches successives à savoir une première couche  
notamment à base de nitrure de silicium (selon une épaisseur comprise entre 20  
et 60 nm), une couche en métal notamment à base de nickel chrome ou de  
titane (selon une épaisseur inférieure à 10 nm) déposée sur la première couche,  
une couche fonctionnelle à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans  
10 le rayonnement solaire notamment à base d'argent (selon une épaisseur  
inférieure à 10 nm), une couche métallique choisie notamment parmi le titane,  
le niobium, le zirconium, le nickel chrome (selon une épaisseur inférieure à 10  
nm) déposée sur la couche d'argent et une couche supérieure à base de nitrure  
de silicium (selon une épaisseur comprise entre 2 et 60 nm), déposée sur cette  
15 couche métallique.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne  
ci-après : Substrat/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ /NiCr/Ag/Ti/ $\text{Si}_3\text{N}_4$

Ainsi, selon un cinquième mode de réalisation, le substrat comporte un  
revêtement de type contrôle solaire, différent de celui explicité au troisième  
20 mode de réalisation.

Il s'agit d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement  
solaire, comprenant au moins une couche fonctionnelle (selon une épaisseur  
comprise entre 10 et 50 nm) à base d'un métal partiellement ou entièrement  
nitruré, ledit métal appartenant au groupe du niobium, du tantale, du  
25 zirconium, ladite couche fonctionnelle étant surmontée d'au moins une  
surcouche (selon une épaisseur comprise entre 10 et 50 nm) à base de nitrure ou  
d'oxynitrure d'aluminium, de nitrure ou d'oxynitrure de silicium, ou d'un mélange  
d'au moins deux de ces composés, ledit empilement comprenant également  
entre ledit substrat et ladite couche fonctionnelle au moins une sous-couche  
30 (selon une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm) en matériau diélectrique  
transparent, notamment choisie parmi le nitrure de silicium et/ou d'aluminium,  
l'oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium et l'oxyde de silicium.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne  
ci-après :

Substrat/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Nb/ $\text{Si}_3\text{N}_4$

Substrat/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ /NbN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$

Ainsi, selon un sixième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement à fonctionnalité anti-reflet.

- 5 Il s'agit d'un substrat comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, fait d'un empilement de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, la première couche à haut indice et/ou la troisième couche à haut indice étant à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde
- 10 de titane, l'oxyde de zirconium, éventuellement dopés pour améliorer leurs propriétés optiques, de résistance mécanique et/ou chimique, ou à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium et/ou le nitrure d'aluminium ou à base d'oxydes mixtes étain/zinc/antimoine ou à base d'oxyde mixte silicium/titane, titane/zinc ou de nitrure mixte choisi parmi le nitrure de
- 15 silicium et le nitrure de zirconium, toutes ces couches étant éventuellement dopées pour améliorer leur propriétés optiques, de résistance mécanique et/ou chimique, et la seconde couche à bas indice et/ou la quatrième couche à bas indice étant à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium, les première et
- 20 deuxième couches ayant des épaisseurs comprises entre 5 et 50 nm, les troisième et quatrième couches ayant des épaisseurs comprises entre 10 et 150 nm.

A titre d'exemple de substrat revêtu de ce type d'empilement, on donne ci-après :

25 Substrat/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{SiO}_2$ / $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{SiO}_2$

Substrat/ $\text{Sn}_2\text{Zn}_8\text{SbO}_{12}$ / $\text{SiO}_2$ / $\text{Sn}_2\text{Zn}_8\text{SbO}_{12}$ / $\text{SiO}_2$

Ainsi, selon un septième mode de réalisation, le substrat comporte un revêtement à fonctionnalité électrochrome.

- Cet empilement actif est déposé entre une couche conductrice supérieure
- 30 à base d'ITO de 100 à 300 nm et une couche conductrice inférieure.

L'empilement actif, par exemple, se décompose de la façon suivante :

⊕ une couche de matériau électrochrome anodique en oxyde d'iridium hydraté de 40 à 100 nm, (elle peut être remplacée par une couche en oxyde de nickel hydraté de 40 à 300 nm), alliée ou non à d'autres métaux,

16

- ⊖ une couche en oxyde de tungstène de 100 nm,
  - ⊖ une couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm,
  - ⊖ une couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène hydraté de 370 nm.
- 5

Selon encore d'autres modes de réalisation, l'empilement actif peut être par exemple du type photovoltaïque ou électroluminescent, ou encore photocatalytique.

- 10 Ensuite, certains de ces substrats sont aptes à subir un traitement thermique (bombage, trempage, recuit) et sont destinés à être utilisés dans l'industrie automobile, notamment comme un toit-automobile, un vitrage latéral, un pare-brise, une lunette arrière, un rétroviseur, ou un vitrage simple ou double destiné au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, un vitrage de
- 15 protection d'objet du type tableau, un écran anti-éblouissement d'ordinateur, un mobilier verrier ou comme tout substrat verrier, notamment transparent, d'une manière générale.

16

- ⊕ une couche en oxyde de tungstène de 100 nm,
- ⊕ une couche en oxyde de tantale hydraté ou d'oxyde de silice hydraté ou d'oxyde de zirconium hydraté de 100 nm,
- ⊕ une couche de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène hydraté de 370 nm.

5

Selon encore d'autres modes de réalisation, le substrat comporte sur au moins une de ses faces un dispositif électrochimique, notamment un système électrocommandable du type vitrage et à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, d'un dispositif photovoltaïque ou au sein d'un dispositif électroluminescent.

10

Ensuite, certains de ces substrats sont aptes à subir un traitement thermique (bombage, trempage, recuit) et sont destinés à être utilisés dans l'industrie automobile, notamment comme un toit-automobile, un vitrage latéral, un pare-brise, une lunette arrière, un rétroviseur, ou un vitrage simple ou double destiné au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, un vitrage de protection d'objet du type tableau, un écran anti-éblouissement d'ordinateur, un mobilier verrier ou comme tout substrat verrier, notamment transparent, d'une manière générale.

15

20

## REVENDEICATIONS

1- Procédé de nettoyage sous vide d'un substrat en continu, caractérisé en ce que :

- 5       - on choisit une espèce à faible rendement de pulvérisation et chimiquement active à l'égard des salissures,
- on génère, à l'aide d'au moins une source ionique linéaire, un plasma à partir d'un mélange gazeux comprenant majoritairement l'espèce à faible rendement de pulvérisation, notamment à base d'oxygène,
- 10       - on soumet au moins une portion de surface dudit substrat audit plasma afin que ladite espèce ionisée élimine au moins partiellement par réaction chimique les salissures éventuellement adsorbées ou situées au niveau de ladite portion de surface.

2- Procédé de nettoyage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est suivi, sans rupture de vide, par au moins une phase de dépôt d'au moins une couche mince au niveau de ladite portion de surface dudit substrat, cette phase de dépôt étant réalisée par un procédé de dépôt sous vide.

3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le procédé de dépôt consiste en un procédé de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique.

4- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le procédé de dépôt sous vide consiste en un procédé à base de CVD .

5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en qu'on procède à une mise en mouvement relatif entre la source ionique et le substrat.

25       6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on positionne la source ionique linéaire par rapport à la portion de surface du substrat de telle sorte que le rendement moyen de pulvérisation de l'espèce ionisée ne permette pas la pulvérisation de ladite portion de surface.

30       7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on positionne la source ionique linéaire au sein d'une installation ayant une taille industrielle.

8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la source ionique linéaire génère un faisceau collimaté d'ions d'énergie comprise



## REVENDICATIONS

1- Procédé de nettoyage sous vide d'un substrat en continu, caractérisé en ce que :

- 5       - on choisit une espèce à faible rendement de pulvérisation et chimiquement active à l'égard des salissures,
- on génère, à l'aide d'au moins une source ionique linéaire, un plasma à partir d'un mélange gazeux comprenant majoritairement l'espèce à faible rendement de pulvérisation, notamment à base d'oxygène,
- 10      - on soumet au moins une portion de surface dudit substrat audit plasma afin que ladite espèce ionisée élimine au moins partiellement par réaction chimique les salissures éventuellement adsorbées ou situées au niveau de ladite portion de surface.

2- Procédé de nettoyage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est suivi, sans rupture de vide, par au moins une phase de dépôt d'au moins une couche mince au niveau de ladite portion de surface dudit substrat, cette phase de dépôt étant réalisée par un procédé de dépôt sous vide.

3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le procédé de dépôt consiste en un procédé de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique.

4- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le procédé de dépôt sous vide consiste en un procédé à base de CVD .

5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en qu'on procède à une mise en mouvement relatif entre la source ionique et le substrat.

25      6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on positionne la source ionique linéaire par rapport à la portion de surface du substrat de telle sorte que le rendement moyen de pulvérisation de l'espèce ionisée ne permette pas la pulvérisation de ladite portion de surface.

7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on positionne la source ionique linéaire au sein d'une installation ayant une taille industrielle.

8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la source ionique linéaire génère un faisceau collimaté d'ions d'énergie comprise

entre 0,5 et 2,5 keV, préférentiellement comprise entre 1 et 2 keV, notamment voisine de 1,5 keV.

5 9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 et 5 à 8 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre au sein d'au moins une enceinte destinée au dépôt de couches minces par pulvérisation sous vide, au niveau d'une chambre de pompage, ou en lieu et place d'une cathode, ou d'une chambre intermédiaire située entre ces dernières ou encore au sein d'un sas d'introduction des substrats.

10 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on nettoie à l'aide d'au moins ladite source ionique linéaire simultanément ou successivement deux portions de surface différentes d'un substrat.

15 11- Substrat nettoyé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat est pourvu d'un revêtement de couches multiples avec une forte réflexion pour le rayonnement thermique dont le revêtement est constitué d'au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir :

- une première couche à base d'oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc,
- 20 - une couche d'oxyde métallique ou semi conducteur notamment à base d'oxyde de zinc déposée sur la première couche,
- une couche d'argent,
- une couche métallique choisie notamment parmi le nickel chrome, le titane, le niobium, le zirconium, déposée sur la couche d'argent et
- 25 - une couche supérieure comprenant un oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, ou l'oxyde de titane déposée sur cette couche métallique

30 12- Substrat nettoyé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat est muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, à base notamment d'argent s, et de (n + 1) revêtements B avec  $n \geq 1$ , lesdits revêtements B comportant une ou une superposition de couches en matériau diélectrique à base notamment de nitrure de silicium, ou

entre 0,5 et 2,5 keV, préférentiellement comprise entre 1 et 2 keV, notamment voisine de 1,5 keV.

5 9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 et 5 à 8 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre au sein d'au moins une enceinte destinée au dépôt de couches minces par pulvérisation sous vide, au niveau d'une chambre de pompage, ou en lieu et place d'une cathode, ou d'une chambre intermédiaire située entre ces dernières ou encore au sein d'un sas d'introduction des substrats.

10 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on nettoie à l'aide d'au moins ladite source ionique linéaire simultanément ou successivement deux portions de surface différentes d'un substrat.

15 11- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat est pourvu d'un revêtement de couches multiples avec une forte réflexion pour le rayonnement thermique dont le revêtement est constitué d'au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir :

- une première couche à base d'oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc,
- 20 - une couche d'oxyde métallique ou semi conducteur notamment à base d'oxyde de zinc déposée sur la première couche,
- une couche d'argent,
- une couche métallique choisie notamment parmi le nickel chrome, le titane, le niobium, le zirconium, déposée sur la couche d'argent et
- 25 - une couche supérieure comprenant un oxyde métallique ou semi-conducteur choisie notamment parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, ou l'oxyde de titane déposée sur cette couche métallique

30 12- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat est muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, à base notamment d'argent s, et de (n + 1) revêtements B avec  $n \geq 1$ , lesdits revêtements B comportant une ou une superposition de couches en matériau diélectrique à base notamment de nitrure de silicium, ou

d'un mélange de silicium et d'aluminium, ou d'oxynitrure de silicium, ou d'oxyde de zinc, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle A soit disposée entre deux revêtements B, l'empilement comprenant également des couches absorbantes dans le visible C, notamment à base de titane, de nickel chrome, de zirconium, éventuellement nitrurées, situées au dessus et/ou en dessous de la couche fonctionnelle.

13- Substrat nettoyé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat est muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de (n) couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment de nature essentiellement métallique, et de (n + 1) « revêtements », avec  $n \geq 1$ , ledit empilement étant composé d'une part, d'une ou d'une pluralité de couches dont au moins une en matériau diélectrique notamment à base d'oxyde d'étain, de nickel chrome, et d'autre part d'au moins une couche fonctionnelle en argent, ou en alliage métallique comportant de l'argent, la (chaque) couche fonctionnelle étant disposée entre deux couches en diélectrique.

14- Substrat nettoyé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comporte un empilement de couches minces comportant au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir :

- une première couche notamment à base de nitrure de silicium,
- une couche en matériau diélectrique notamment à base de nickel chrome ou de titane déposée sur la première couche,
- une couche fonctionnelle à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire notamment à base d'argent,
- une couche métallique choisie notamment parmi le nickel chrome, le titane, le niobium, le zirconium, sur la couche d'argent
- et une couche supérieure à base de nitrure de silicium déposée sur cette couche métallique.

15- Substrat nettoyé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, muni d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement solaire, caractérisé en ce que ledit empilement comprend au moins une couche fonctionnelle à base d'un métal partiellement ou entièrement

d'un mélange de silicium et d'aluminium, ou d'oxynitride de silicium, ou d'oxyde de zinc, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle A soit disposée entre deux revêtements B, l'empilement comprenant également des couches absorbantes dans le visible C, notamment à base de titane, de nickel chrome, de zirconium, éventuellement nitrurées, situées au dessus et/ou en dessous de la couche fonctionnelle.

13- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat est muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de (n) couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment de nature essentiellement métallique, et de (n + 1) « revêtements », avec  $n \geq 1$ , ledit empilement étant composé d'une part, d'une ou d'une pluralité de couches dont au moins une en matériau diélectrique notamment à base d'oxyde d'étain, de nickel chrome, et d'autre part d'au moins une couche fonctionnelle en argent, ou en alliage métallique comportant de l'argent, la (chaque) couche fonctionnelle étant disposée entre deux couches en diélectrique.

14- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comporte un empilement de couches minces comportant au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir :

- une première couche notamment à base de nitrure de silicium,
- une couche en matériau diélectrique notamment à base de nickel chrome ou de titane déposée sur la première couche,
- une couche fonctionnelle à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire notamment à base d'argent,
- une couche métallique choisie notamment parmi le nickel chrome, le titane, le niobium, le zirconium, sur la couche d'argent
- et une couche supérieure à base de nitrure de silicium déposée sur cette couche métallique.

15- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, muni d'un empilement de couches minces agissant sur le rayonnement solaire, caractérisé en ce que ledit empilement comprend au moins une couche fonctionnelle à base d'un métal partiellement ou

nituré, ledit métal appartenant au groupe du niobium, du tantale, du zirconium, ladite couche fonctionnelle étant surmontée d'au moins une surcouche à base de nitrure ou d'oxynitrure d'aluminium, de nitrure ou d'oxynitrure de silicium, ou d'un mélange d'au moins deux de ces composés, ledit

5 empilement comprenant également entre ledit substrat et ladite couche fonctionnelle au moins une sous-couche en matériau diélectrique transparent, notamment choisie parmi le nitrure de silicium et/ou d'aluminium, l'oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium et l'oxyde de silicium.

16- Substrat nettoyé par le procédé selon l'une quelconque des

10 revendications 1 à 10, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, fait d'un empilement de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, caractérisé en ce que la première couche à haut indice et/ou la troisième couche à haut indice sont à

15 base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium et/ou le nitrure d'aluminium ou à base d'oxydes mixtes étain/zinc/antimoine ou à base d'oxyde mixte silicium/titane, titane/zinc ou à base de nitrure mixte

20 choisi parmi le nitrure de silicium et le nitrure de zirconium et la seconde couche à bas indice et/ou la quatrième couche à bas indice sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.

17- Substrat nettoyé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat comporte sur au moins

25 une de ses faces un dispositif électrochimique, notamment un système électrocommandable du type vitrage et à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, d'un dispositif photovoltaïque ou au sein d'un dispositif électroluminescent.

18- Substrat selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un substrat destiné à l'industrie automobile,

30 notamment un toit-automobile, un vitrage latéral, un pare-brise, une lunette arrière, un rétroviseur, ou d'un vitrage simple ou double destiné au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, d'un vitrage de protection

entièrement nitruré, ledit métal appartenant au groupe du niobium, du tantale, du zirconium, ladite couche fonctionnelle étant surmontée d'au moins une surcouche à base de nitrure ou d'oxynitrure d'aluminium, de nitrure ou d'oxynitrure de silicium, ou d'un mélange d'au moins deux de ces composés, ledit

5 empilement comprenant également entre ledit substrat et ladite couche fonctionnelle au moins une sous-couche en matériau diélectrique transparent, notamment choisie parmi le nitrure de silicium et/ou d'aluminium, l'oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium et l'oxyde de silicium.

16- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une

10 quelconque des revendications 1 à 10, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, fait d'un empilement de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, caractérisé en ce que la première couche à haut indice et/ou la troisième couche à haut indice sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc,

15 l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium et/ou le nitrure d'aluminium ou à base d'oxydes mixtes étain/zinc/antimoine ou à base d'oxyde mixte silicium/titane, titane/zinc ou à base de nitrure mixte choisi parmi le nitrure de silicium et le nitrure de zirconium et la seconde couche à bas indice et/ou la quatrième couche à bas

20 indice sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.

17- Substrat obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat comporte sur au moins une de ses faces un dispositif électrochimique,

25 notamment un système électrocommandable du type vitrage et à propriétés optiques et/ou énergétiques variables, d'un dispositif photovoltaïque ou au sein d'un dispositif électroluminescent.

18- Substrat selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un substrat destiné à l'industrie automobile,

30 notamment un toit-automobile, un vitrage latéral, un pare-brise, une lunette arrière, un rétroviseur, ou d'un vitrage simple ou double destiné au bâtiment, notamment d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, d'un vitrage de protection

21

d'objet du type tableau, d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur, d'un mobilier verrier.

19-Substrat selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il est bombé.



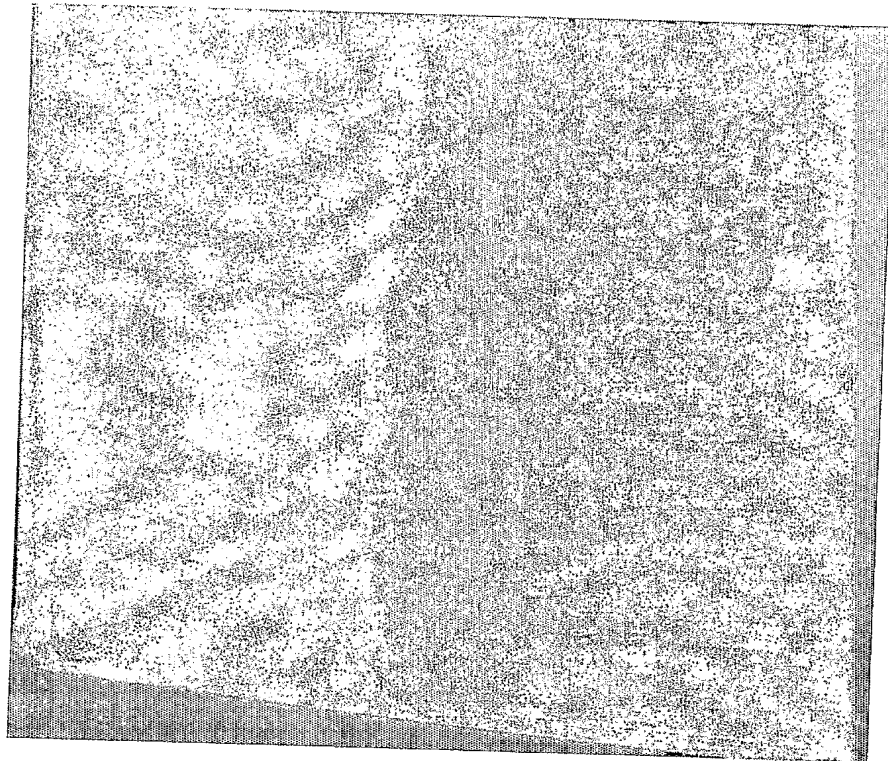
21

d'objet du type tableau, d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur, d'un mobilier verrier.

19-Substrat selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il est bombé.

1 / 1

Figure unique





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260099

Vos références pour ce dossier (facultatif)		GB2 2004006 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		040781	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCEDE DE NETTOYAGE D'UN SUBSTRAT			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE 18 AVENUE D'ALSACE 92400 COURBEVOIE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		NADAUD	
Prénoms		NICOLAS	
Adresse	Rue	SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39 QUAI LUCIEN LEFRANC	
	Code postal et ville	93300	AUBERVILLIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MATTMAN	
Prénoms		ERIC	
Adresse	Rue	SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39 QUAI LUCIEN LEFRANC	
	Code postal et ville	93300	AUBERVILLIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ROUSSEAU	
Prénoms		JEAN-PAUL	
Adresse	Rue	SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39 QUAI LUCIEN LEFRANC	
	Code postal et ville	93300	AUBERVILLIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Le 20 janvier 2004 SAINT-GOBAIN RECHERCHE liste spéciale article L422-5 Code PI (Georges BOURGEOIS)			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCW/FR2005/050036

